

Citation 1

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-343218

(43)公開日 平成11年(1999)12月14日

(51)Int.Cl.⁶

A 61 K 7/13
C 09 B 23/00

識別記号

F I

A 61 K 7/13
C 09 B 23/00

L

審査請求 有 請求項の数29 O.L (全 34 頁)

(21)出願番号

特願平11-97574

(22)出願日

平成11年(1999)4月5日

(31)優先権主張番号

9 8 0 4 2 3 4

(32)優先日

1998年4月6日

(33)優先権主張国

フランス (FR)

(71)出願人 391023932

ロレアル

L'OREAL

フランス国パリ, リュ ロワイヤル 14

(72)発明者 クリストイース ロンドー

フランス国 78500 サルトルヴィル, リ

ュ ドゥ ヴェルダン, 10-2

(74)代理人 弁理士 國田 吉隆 (外1名)

(54)【発明の名称】 カチオン性直接染料と直接付着ポリマーを含有するケラチン繊維の染色用組成物

(57)【要約】

【課題】 均一な染色性と、優れた耐性を有する染色用組成物及び染色方法を提供する。

【解決手段】 染色に適した媒体中に、少なくとも1つの所定の化学式のカチオン性直接染料を含有してなるケラチン繊維の染色用組成物において、少なくとも1つの特定のカチオン性または両性の直接付着ポリマーを含めしめ、これをケラチン繊維に塗布する。

1

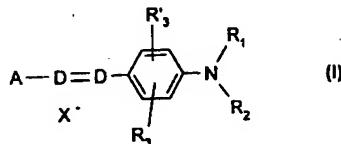
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 染色に適した媒体中に：

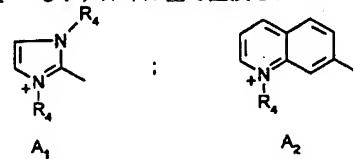
(1) 以下の式(I)：

【化1】

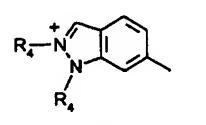


(上式(I)中、

Dは、窒素原子又は-CH基を表し、

R₁及びR₂は、同一でも異なっていてもよく、水素原子；又は複数のC₁～C₄アルキル基で置換されてい

【化2】



10

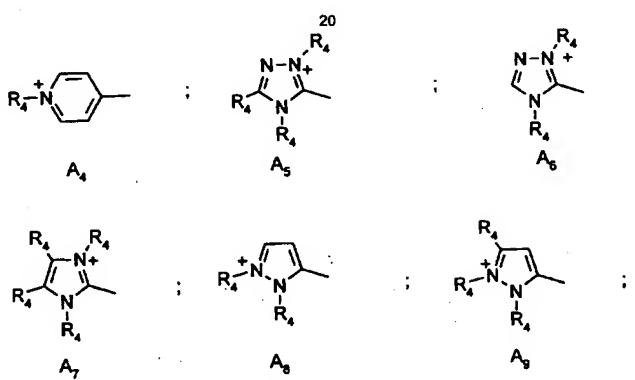
てもよく、窒素含有又は酸素化されていてもよい複素環を、ベンゼン環の炭素原子と共に形成するか、もしくは-C≡N、-OH又は-NH₂基で置換されていてもよいC₁～C₄アルキル基；又は4'～アミノフェニル基を表し、

R₃及びR_{3'}は、同一でも異なっていてもよく、水素原子、又は塩素、臭素、ヨウ素及びフッ素から選択されるハロゲン原子、又はシアノ、C₁～C₄アルコキシ又はアセチルオキシ基を表し、

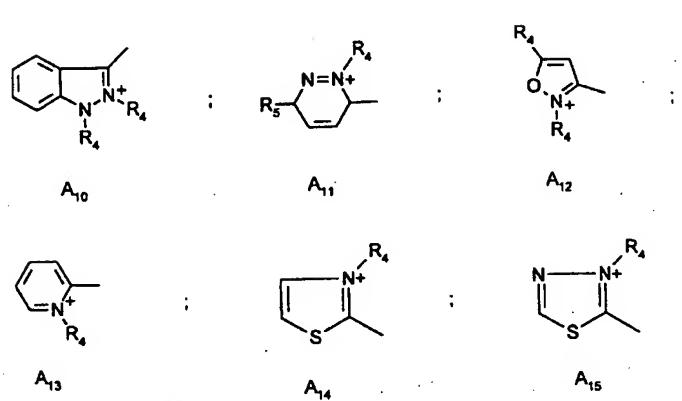
X⁻は、好ましくは塩化物、メチルスルファート及びアセタートから選択されるアニオンを表し、

Aは、次の式で示される構造A1ないしA19：

【化3】

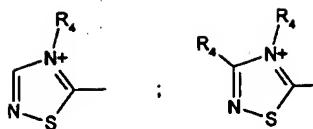


【化4】

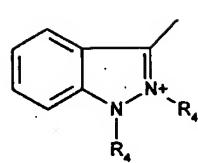


【化5】

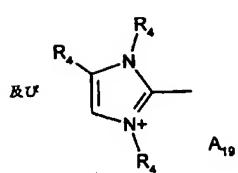
3

A₁₆A₁₇

4

A₁₈

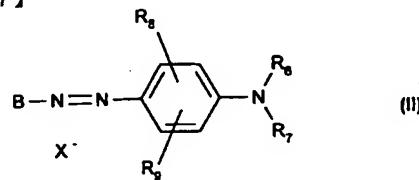
【化6】

A₁₉

〔上式中、R₄ はヒドロキシル基で置換されていてもよいC₁—C₄ アルキル基を表し、R₅ はC₁—C₄ アルコキシ基を表す〕から選択される基を表し、Dが—CHを表し、AがA₄ 又はA₁₃ を表し、R₃ がアルコキシ基以外のものである場合、R₁ 及びR₂ は、同時に水素原子ではない) で示される化合物：

—次の式 (II) :

【化7】



(II)

10

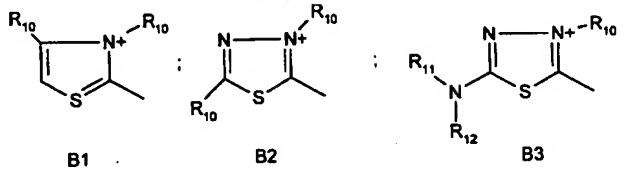
〔上式 (II) 中、

R₆ は、水素原子又はC₁—C₄ アルキル基を表し、R₇ は、C₁—C₄ アルキル基で置換されていてもよく、窒素含有及び/又は酸素化されていてもよい複素環を、R₆ と共に形成するか、もしくは4'—アミノフェニル基、アミノ基又は—CN基で置換されていてもよいアルキル基、又は水素原子を表し、

R₈ 及びR₉ は、同一でも異なっていてもよく、水素原子、臭素、塩素、ヨウ素又はフッ素等のハロゲン原子、C₁—C₄ アルキル又はC₁—C₄ アルコキシ基又は—CN基を表し、X[—] は、好ましくは塩化物、メチルスルファート及びアセタートから選択されるアニオンを表し、

20 Bは、次の式で示される構造B1ないしB6：

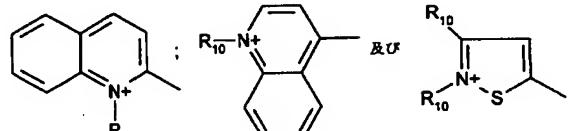
【化8】



B1

B2

B3



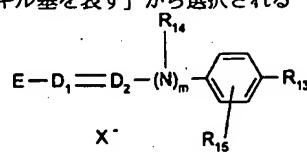
B4

B5

B6

40

〔上式中、R₁₀ はC₁—C₄ アルキル基を表し、R₁₁ 及びR₁₂ は、同一でも異なっていてもよく、水素原子又はC₁—C₄ アルキル基を表す〕から選択される

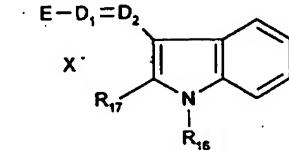


(III)

基を表す) で示される化合物：

—次の式 (III') 及び (III'') :

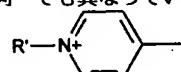
【化9】



(III'')

50

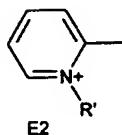
(上式 (III) 及び (III') 中、
 R₁₃ は、水素原子、C₁—C₄ アルコキシ基、臭素、
 塩素、ヨウ素又はフッ素等のハロゲン原子、又はアミノ
 基を表し、
 R₁₄ は、一又は複数のC₁—C₄ アルキル基で置換さ
 れていてもよく、及び／又は酸素化されていてもよい複
 素環を、ベンゼン環の炭素原子と共に形成するか、もし
 くはC₁—C₄ アルキル基、又は水素原子を表し、
 R₁₅ は、水素原子、もしくは臭素、塩素、ヨウ素又は
 フッ素等のハロゲン原子を表し、
 R₁₆ 及びR₁₇ は、同一でも異なっていてもよく、水



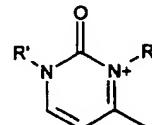
E1

素原子又はC₁—C₄ アルキル基を表し、
 D₁ 及びD₂ は同一でも異なっていてもよく、窒素原子
 又は—CH基を表し、m=0 又は1 であり、
 R₁₃ が置換されていないアミノ基である場合、D₁ 及
 びD₂ は、同時に、—CH基を表し、またm=0 であ
 り、
 X⁻ は、好ましくは塩化物、メチルスルファート及びア
 セタートから選択されるアニオンを表し、
 Eは、次の式で示される構造E1ないしE8：

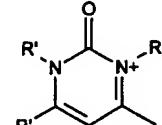
10 【化10】



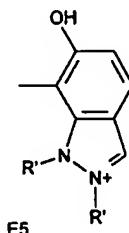
E2



E3

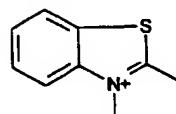


E4

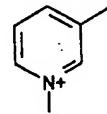


E5

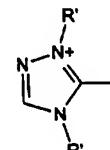
【化11】



E6



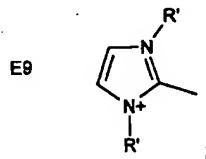
及び



E8

【上式中、R' はC₁—C₄ アルキル基を表す】から選
 択される基を表し、
 m=0 で、D₁ が窒素原子を表す場合、Eは次の式で示
 される構造E9：

【化12】



E9

【上式中、R' はC₁—C₄ アルキル基を表す】の基を
 表すこともできる) で示される化合物；の少なくとも1
 つのカチオン性直接染料を含有する染色用組成物におい
 て、(i)

1／— ポリクアテルニウム 10 以外のカチオン性セル
 ロース誘導体；

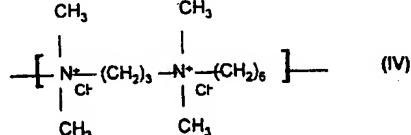
2／— ジメチルジアリルアンモニウムハライドと (メ

タ) アクリル酸のコポリマー；
 3／— メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモ
 ニウムハライドのホモポリマー及びコポリマー；

4／—

— 次の式 (IV) :

【化13】

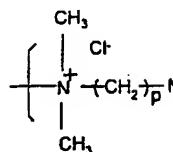
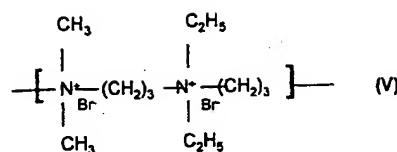


に相当する繰り返し単位からなるポリマー：

— 次の式 (V) :

【化14】

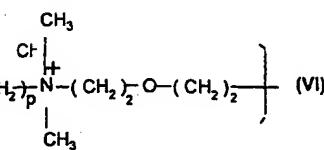
7



に相当する繰り返し単位からなるポリマー：

- 次の式 (VI) :

【化15】



10

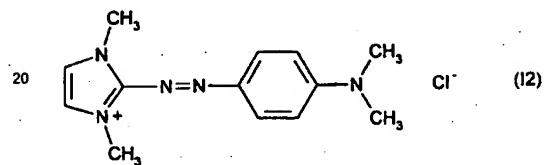
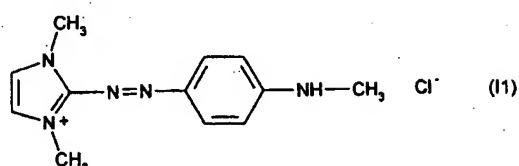
[上式 (VI) 中、p はおよそ 1 ~ 6 の範囲の整数を示し、D はなし又は r が 4 もしくは 7 に等しい数を示す—(CH₂)_r—CO—であり得る] に相当する繰り返し単位からなるポリマー：から選択されるポリ第4級アノニウムポリマー；

5/- カチオン性単位を含有するビニルピロリドンのコポリマー；

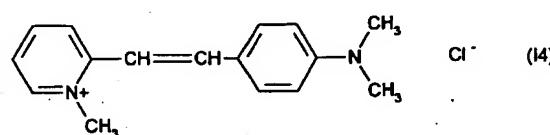
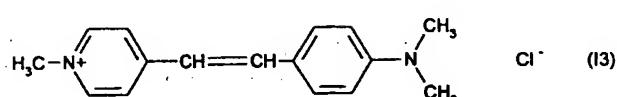
6/- それらの混合物；からなる群から選択される少なくとも 1 つのカチオン性又は両性の直接付着ポリマーをさらに含有してなることを特徴とする、ヒトの毛髪等のケラチン繊維を染色するための組成物。

【請求項2】 式 (I) のカチオン性直接染料が、次に示す構造 (I1) ないし (I5) :

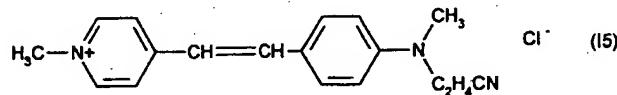
【化16】



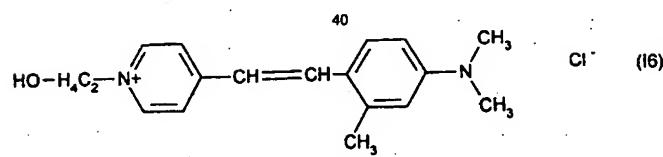
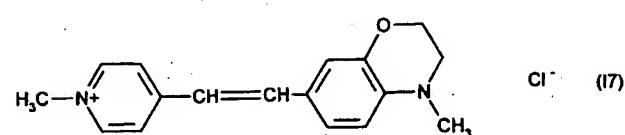
【化17】



【化18】



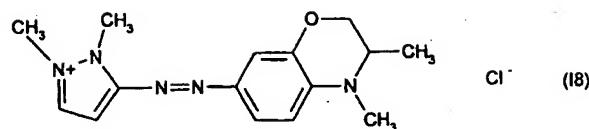
【化19】

40
50

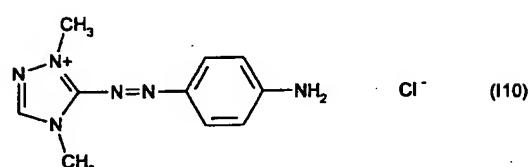
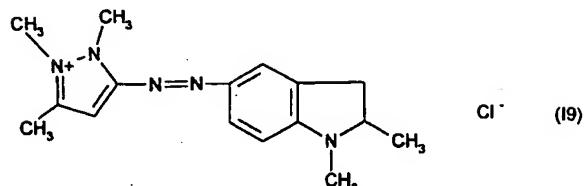
9

10

[化20]

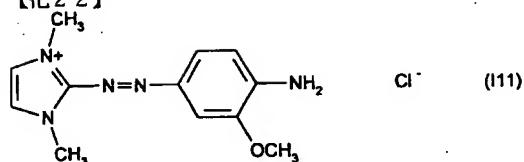


〔化21〕

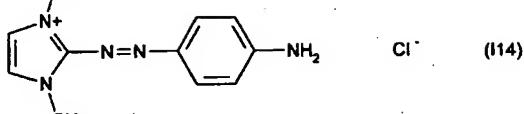


20

【化22】

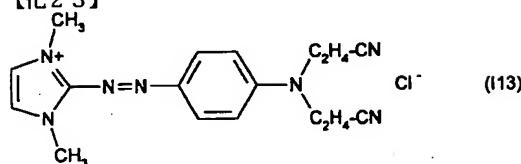


【化24】

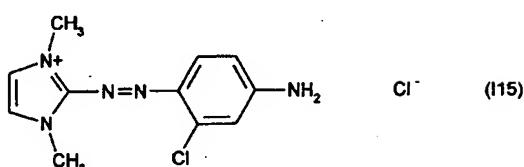


Cl⁻ (111)

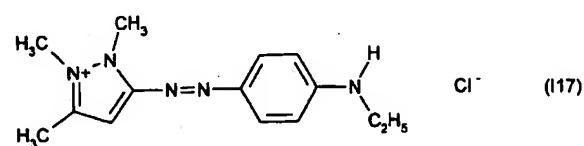
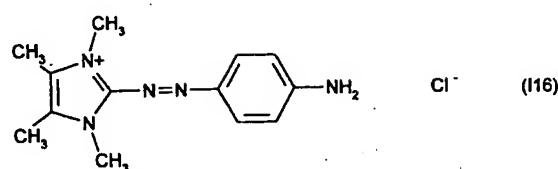
[123]



【化2.5】



Cl⁻ (112)

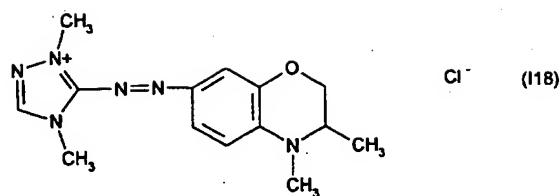


50

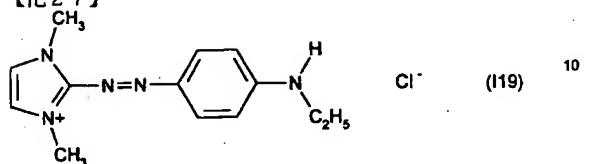
11

12

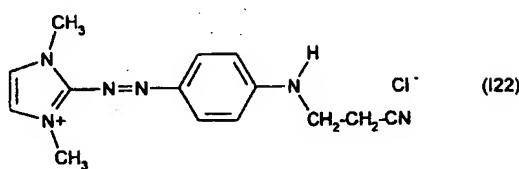
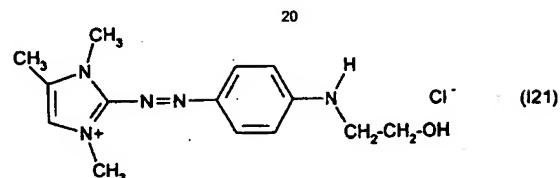
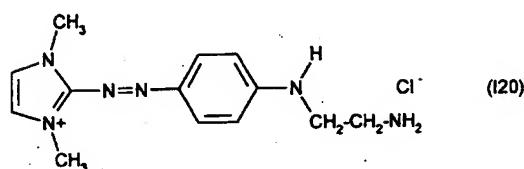
【化26】



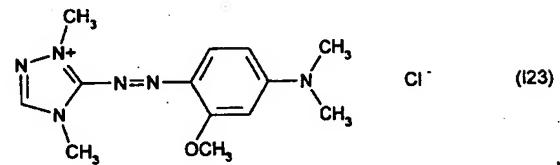
【化27】



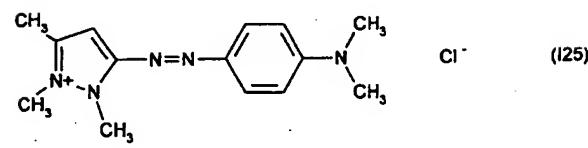
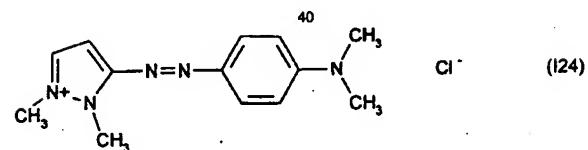
【化28】



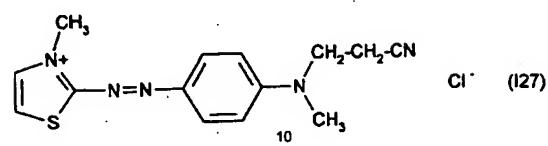
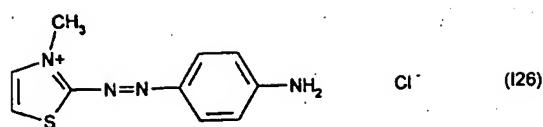
【化29】



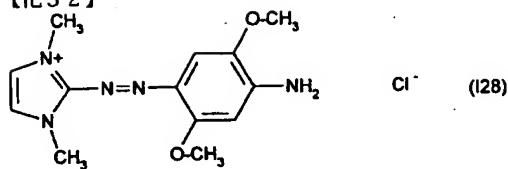
【化30】



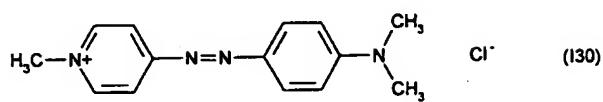
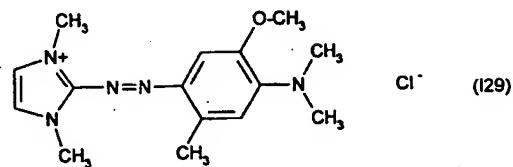
【化31】



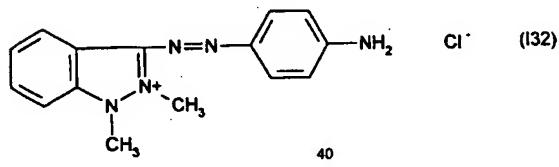
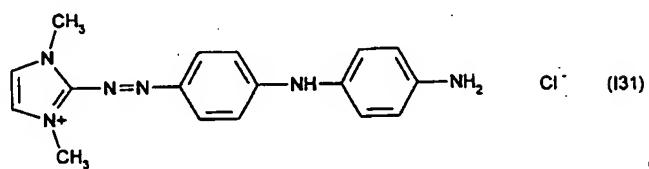
【化32】



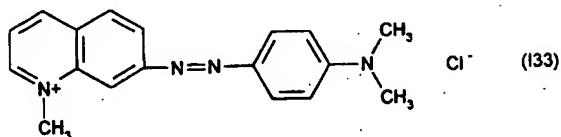
【化33】



【化34】



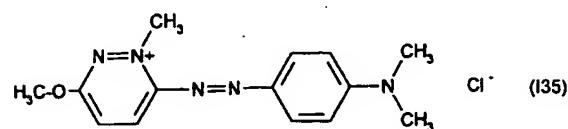
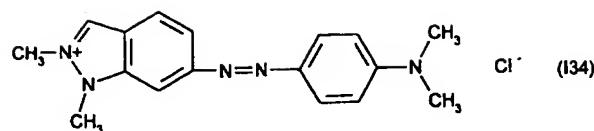
【化35】



【化36】

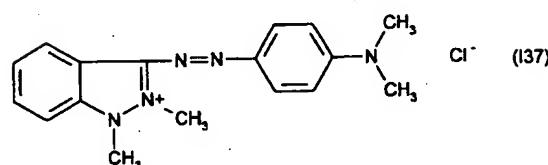
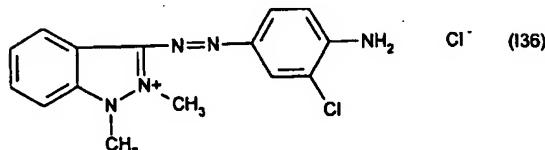
15

16

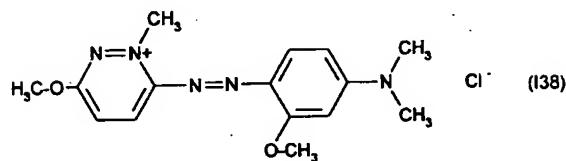


10

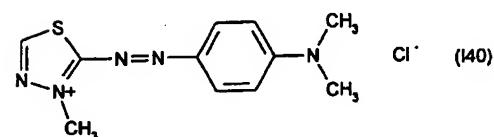
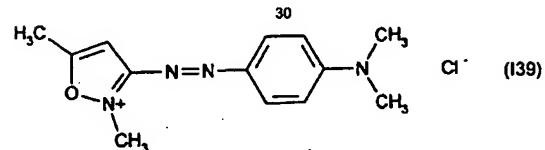
【化37】



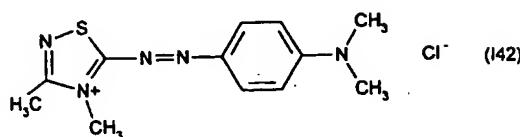
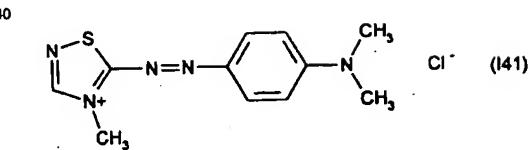
【化38】



【化39】

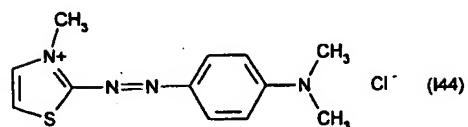
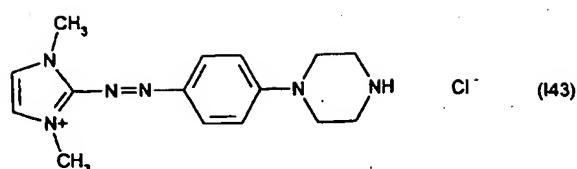


【化40】

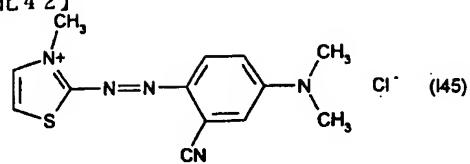


50

【化41】

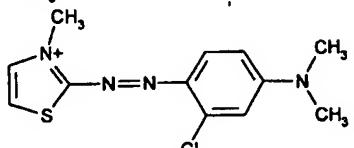
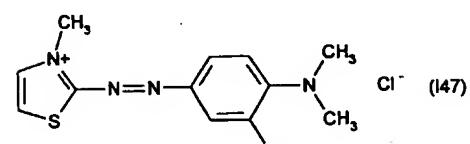
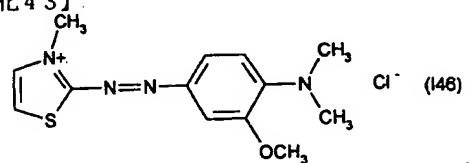


【化42】

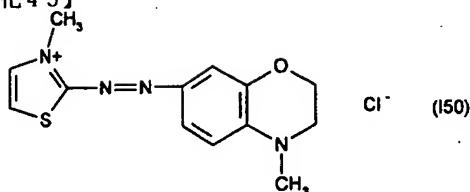


【化44】

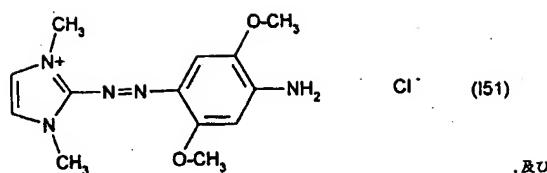
【化43】



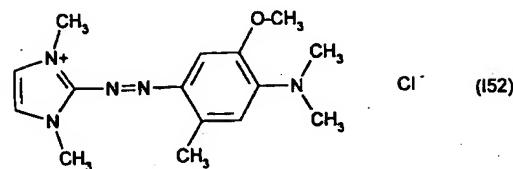
【化45】



【化46】

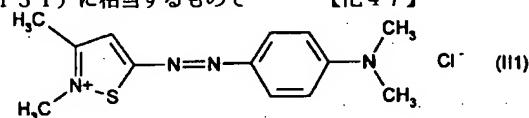


及び



に相当する化合物から選択されることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

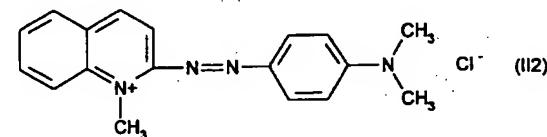
【請求項3】 カチオン性直接染料が、構造(I1)、(I2)、(I14)又は(I31)に相当するもので



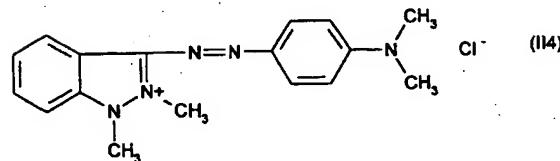
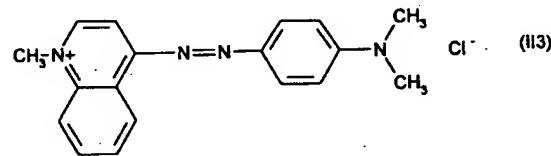
あることを特徴とする請求項2に記載の組成物。

【請求項4】 式(II)のカチオン性直接染料が、次に示す構造(II11)ないし(II12)：

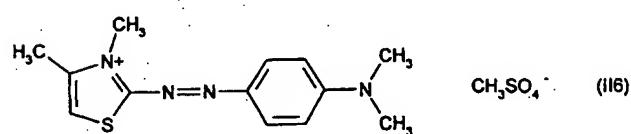
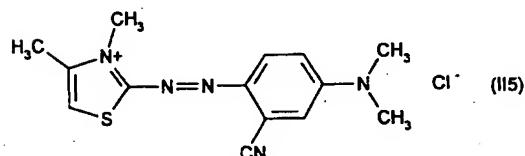
【化47】



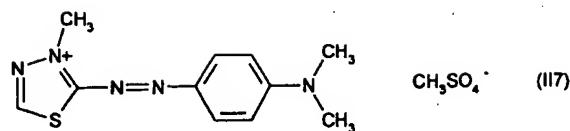
【化48】



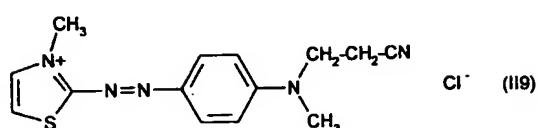
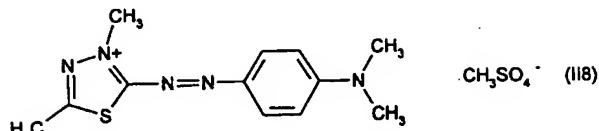
【化49】



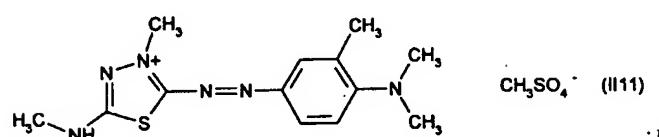
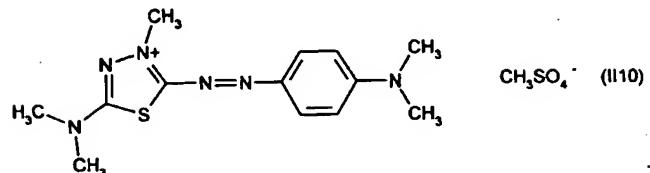
【化50】



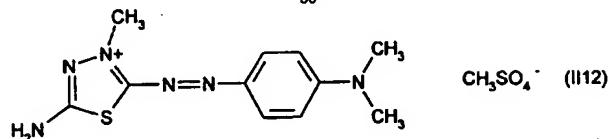
【化51】



【化52】

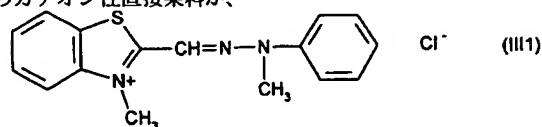


【化53】



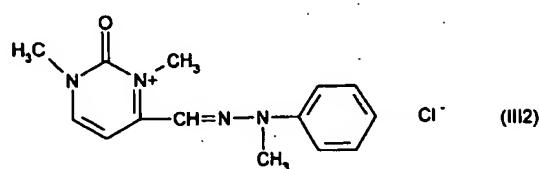
に相当する化合物から選択されることを特徴とする請求
項1に記載の組成物。

【請求項5】 式(II1)のカチオン性直接染料が、



次に示す構造(III1)ないし(III18)：

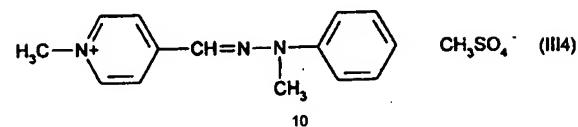
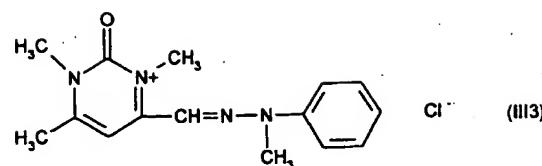
【化54】



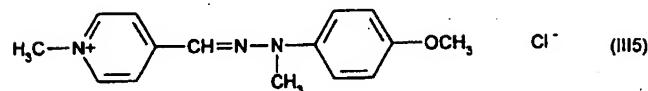
【化55】

23

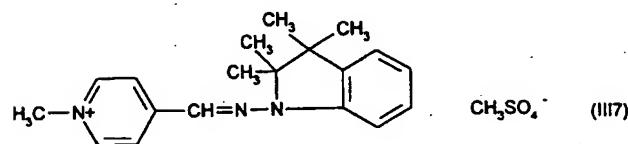
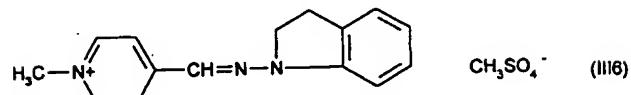
24



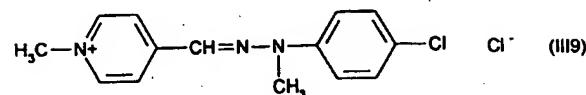
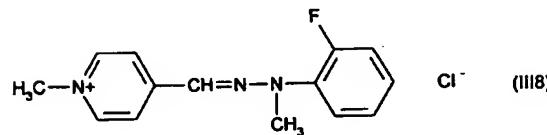
【化56】



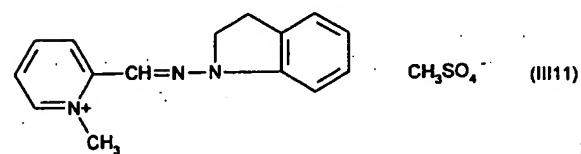
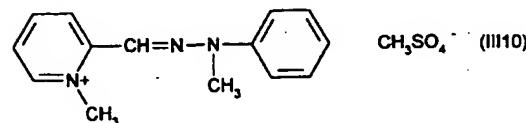
【化57】



【化58】

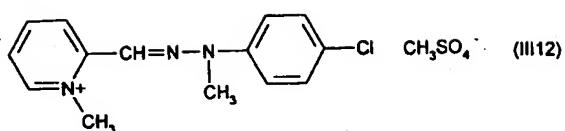


【化59】

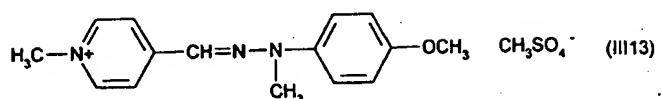


【化60】

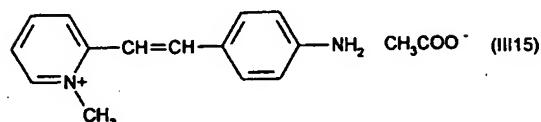
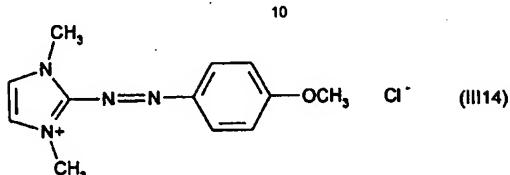
25



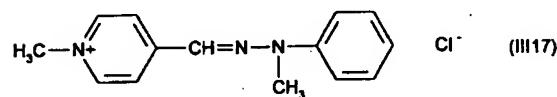
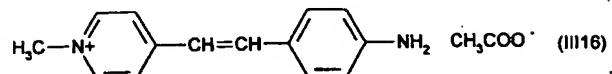
26



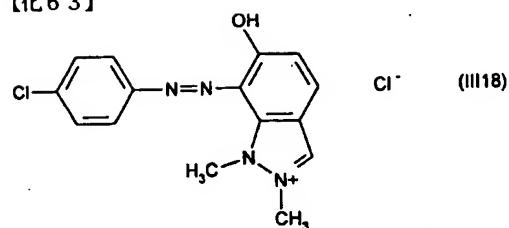
【化6.1】



【化6.2】



【化6.3】



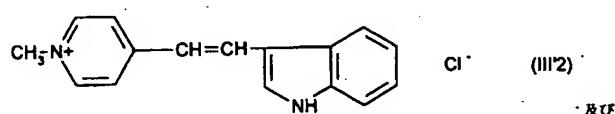
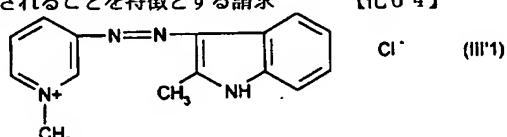
に相当する化合物から選択されることを特徴とする請求

30 項1に記載の組成物。

【請求項6】 式(III-1)のカチオン性直接染料が、構造(III-4)、(III-5)及び(III-13)に相当する化合物から選択されることを特徴とする請求項5に記載の組成物。

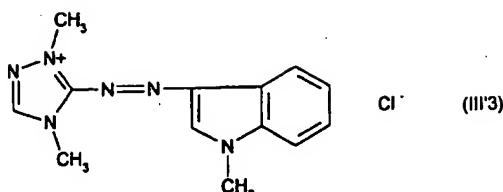
【請求項7】 式(III-1')のカチオン性直接染料が、次に示す構造(III-1')ないし(III-3'):

【化6.4】



及び

【化6.5】



に相当する化合物から選択されることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項8】 式(I)、(II)、(III)又は(III')のカチオン性直接染料が、組成物の全重量に対して0.001~10重量%を占めることを特徴とする請求項1ないし7のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項9】 式(I)、(II)、(III)又は(III')のカチオン性直接染料が、組成物の全重量に対して0.005~5重量%を占めることを特徴とする請求項8に記載の組成物。

【請求項10】 セルロース性の直接付着ポリマーがポリクアテルニウム24であることを特徴とする請求項1ないし9のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項11】 ジメチルジアリルアンモニウムハライドと(メタ)アクリル酸のコポリマー型の直接付着ポリマーが、ジメチルジアリルアンモニウムクロリドとアクリル酸のコポリマー(重量比80/20)であることを特徴とする請求項1ないし9のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項12】 メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムハライドのホモポリマー及びコポリマー型の直接付着ポリマーが、鉱物性油に50%の架橋ポリ(メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド)のホモポリマーが分散したもの、鉱物性油に50%のアクリルアミドとメタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリドの架橋コポリマー(重量比20/80)が分散したもの、及びメタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムとメタクリロイルオキシエチルジメチルアセチルアンモニウムのコポリマーのメトスルファートから選択されることを特徴とする請求項1ないし9のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項13】 カチオン性単位を含有するビニルビロリドンポリマー型の直接付着ポリマーが：

a) ジメチルアミノエチルメタクリラート単位を含有するビニルビロリドンポリマー；

b) メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウム単位を含有するビニルビロリドンポリマー；

c) メチルビニルイミダゾリウム単位を含有するビニルビロリドンポリマー；から選択されることを特徴とする請求項1ないし9のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項14】 直接付着ポリマー(i)が、組成物の全重量に対して0.01~10重量%を占めることを特徴とする請求項1及び10ないし13のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項15】 直接付着ポリマー(i)が、組成物の全重量に対して0.1~5重量%であることを特徴とする請求項14に記載の組成物。

【請求項16】 染色に適した媒体(又は支持体)が、水、又は、水と少なくとも1つの有機溶媒との混合物からなることを特徴とする請求項1ないし15のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項17】 pHが2~11、好ましくは5~10であることを特徴とする請求項1ないし16のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項18】 酸化染色のためのものであり、パラフェニレンジアミン類、ビス(フェニル)アルキレンジアミン類、パラーアミノフェノール類、オルトーアミノフェノール類及び複素環塩基から選択される一又は複数の酸化塩基を含有していることを特徴とする請求項1ないし17のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項19】 酸化塩基が、染色用組成物の全重量に対して0.0005~1.2重量%を占めることを特徴とする請求項18に記載の組成物。

【請求項20】 酸化塩基が、染色用組成物の全重量に対して0.005~6重量%を占めることを特徴とする請求項19に記載の組成物。

【請求項21】 メターフェニレンジアミン類、メターアミノフェノール類、メタジフェノール類及び複素環修正剤から選択される一又は複数の修正剤を含有していることを特徴とする請求項18ないし20のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項22】 修正剤が、染色用組成物の全重量に対して0.0001~10重量%を占めることを特徴とする請求項21に記載の組成物。

【請求項23】 修正剤が、染色用組成物の全重量に対して0.005~5重量%を占めることを特徴とする請求項22に記載の組成物。

【請求項24】 酸化染色又は飽出し直接染色のためのものであり、少なくとも1つの酸化剤を含有していることを特徴とする請求項1ないし23のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項25】 請求項1ないし24のいずれか1項に記載の染色用組成物を所望の色調が発色するのに十分な時間、繊維に適用し、ついで繊維をすぎ、場合によってはシャンプーで洗浄し、再度すすいで乾燥させることを特徴とする、ヒトの毛髪等のケラチン繊維の染色方法。

【請求項26】 請求項1ないし24のいずれか1項に記載の染色用組成物を、少なくとも一種、所望の色調が発色するのに十分な時間、繊維に適用し、最終のすすぎを行わないことを特徴とする、ヒトの毛髪等のケラチン繊維の染色方法。

【請求項27】 請求項1ないし24のいずれか1項に記載の組成物に含まれる少なくとも1つのカチオン性直

接染料(i)と少なくとも1つの酸化塩基を染色に適した媒体中に含有する組成物(A1)と、染色に適した媒体中に少なくとも1つの酸化剤を含有する組成物(B1)とを別々に保管し、ケラチン繊維に適用する前の使用時にそれらを混合することからなる第1工程を含んでおり、請求項1ないし24のいずれか1項に記載の組成物に含まれる直接付着ポリマー(ii)が組成物(A1)又は組成物(B1)のいずれかに含有されていることを特徴とする、ヒトの毛髪等のケラチン繊維の染色方法。

【請求項28】請求項1ないし24のいずれか1項に記載の組成物に含まれる少なくとも1つのカチオン性直接染料(i)を染色に適した媒体中に含有する組成物(A2)と、染色に適した媒体中に少なくとも1つの酸化剤を含有する組成物(B2)とを別々に保管し、ケラチン繊維に適用する前の使用時にそれらを混合することからなる第1工程を含み、請求項1ないし24のいずれか1項に記載の組成物に含まれる直接付着ポリマー(ii)が組成物(A2)又は組成物(B2)のいずれかに含有されていることを特徴とする、ヒトの毛髪等のケラチン繊維の染色方法。

【請求項29】第1の区画部が請求項27又は28に記載された組成物(A1)又は組成物(A2)を含有し、第2の区画部が請求項27又は28に記載された組成物(B1)又は(B2)を含有することを特徴とする多区画染色具又はキット。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、染色に適した媒体中に、以下に付与する式で示される少なくとも1つのカチオン性直接染料と、少なくとも1つの特定のカチオン性又は両性直接付着ポリマー(substantive polymer)を含有せしめてなる、ケラチン繊維、特に毛髪等のヒトのケラチン繊維のための染色用組成物に関する。また本発明は、前記組成物を使用した染色方法及び染色具に関する。

【0002】

【従来の技術】毛髪の場合は2種類の染色方法に区別することができる。第1は半永久的又は一時的な染色、すなわち直接染色であり、これは、数回のシャンプーによる洗髪に対して耐性がある多少明白な色調変化を毛髪の天然の色調に付与することが可能な染料を使用する。これらの染料は直接染料として知られているものであり、酸化剤と共に、又は酸化剤を用いないで使用することができる。酸化剤が存在する場合は、艶出し(lightening)染色を行うことが目的である。艶出し染色は、使用時に調製された直接染料と酸化剤の混合物を毛髪に塗布することにより行われ、特に、毛髪のメラニンを明るくすることにより、有利な効果、例えばグレイの毛髪の場合は単一の色調を得ることができ、また天然の有色の毛

髪の場合は本来の色調を引き出すことができる。

【0003】第2は永久的染色すなわち酸化染色である。これは、酸化染料の先駆物質と修正剤を含有する、いわゆる「酸化」染料を用いて行うものである。一般に、「酸化塩基」と呼ばれる酸化染料先駆物質は、最初は無色か弱く着色した化合物であり、使用時に添加される酸化剤の存在下で髪に対する染色力が発現し、着色化合物及び染料が形成される。これらの着色化合物及び染料の形成は、酸化染色において使用される染色用組成物中に一般に存在する、通常「修正剤」として知られている着色変調化合物との「酸化塩基」の酸化縮合、又は「酸化塩基」それ自体の酸化縮合のいずれかに起因するものである。前記酸化染料により得られる色調を変化させるため、又は色調を光沢に富むものとするため、そこに直接染料を加えることが行われている。

【0004】ケラチン繊維、特にヒトのケラチン繊維の染色の分野において利用できるカチオン性直接染料の中でも、その構造が以下に示されている化合物は既に公知のものである；しかし、これらの染料では、着色があまりに選択的であると言われる、繊維に沿って分布する色調の均一性(「同質性(unison)」)と、毛髪が被るであろう種々の攻撃要因(光、悪天候、シャンプー)に対する耐性に関する残存力との両方の点で、満足のいく特徴を有する着色には至らなかった。

【0005】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】この問題に関し鋭意研究を行った結果、本出願人は、それぞれ以下の式で定義され、従来から公知の少なくとも1つのカチオン性直接染料と、少なくとも1つの特定のカチオン性又は両性の直接付着(substantive)ポリマーとを組合せることにより、毛髪が被るであろう種々の攻撃要因に対して良好な耐性を示し、ほとんど選択性がない着色を施すことのできる、ケラチン繊維染色用の新規な組成物を得ることが可能であることを見出した。この発見が本発明の基礎をなすものである。

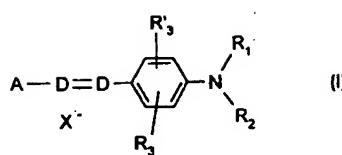
【0006】よって、本発明の第一の主題は、染色に適した媒体中に、(i)以下の式に相当する構造の少なくとも1つのカチオン性直接染料を含有してなる組成物において、(ii)少なくとも1つの特定のカチオン性又は両性の直接付着ポリマーをさらに含有することを特徴とする、ケラチン繊維、特に毛髪等のヒトのケラチン繊維の染色用組成物にある。

【0007】(i)本発明で使用可能なカチオン性直接染料は、以下の式(I)、(II)、(III)及び(I')に相当するもの：

a)以下の式(I)：

【化66】

31

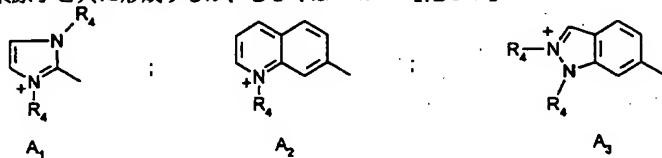


上式 (I) 中、D は、窒素原子又は $-CH_2$ 基を表し、
 R_1 及び R_2 は、同一でも異なっていてもよく、水素原
子；又は複数の C_1 ～ C_4 アルキル基で置換されてい
てもよく、窒素含有又は酸素化されていてもよい複素環
を、ベンゼン環の炭素原子と共に形成するか、もしくは

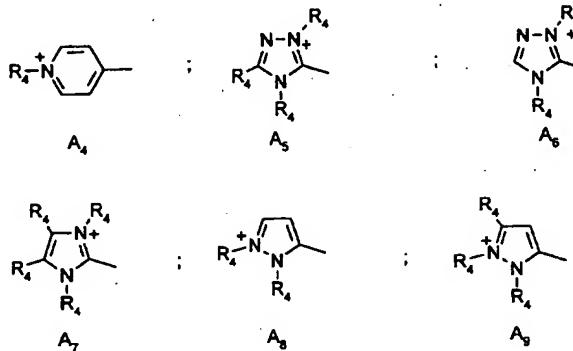
10

$-CN$ 、 $-OH$ 又は $-NH_2$ 基で置換され得る C_1 ～ C_4
4 アルキル基；又は $4'$ ～アミノフェニル基を表し、 R_3
及び R_3' は、同一でも異なっていてもよく、水素原
子又は塩素、臭素、ヨウ素及びフッ素から選択されるハ
ロゲン原子、又はシアノ、 C_1 ～ C_4 アルコキシ又はア
セチルオキシ基を表し、 X^- は、好ましくは塩化物、メ
チルスルファート及びアセタートから選択されるアниオ
ンを表し、A は、次の式で示される構造 A1 ないし A1
9：

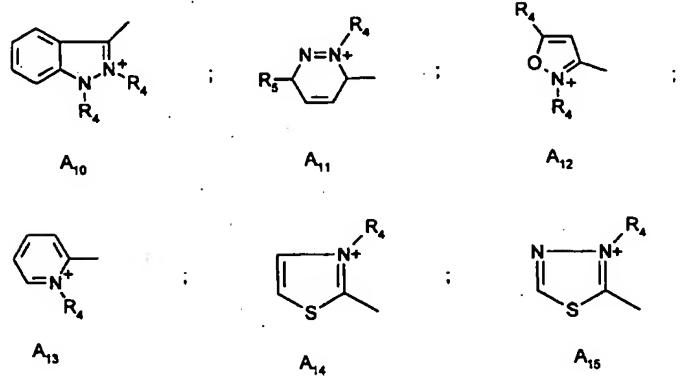
【化67】



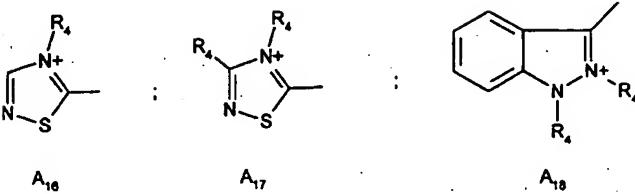
【化68】



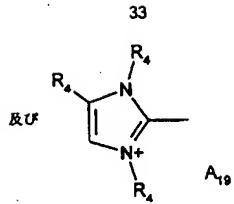
【化69】



【化70】



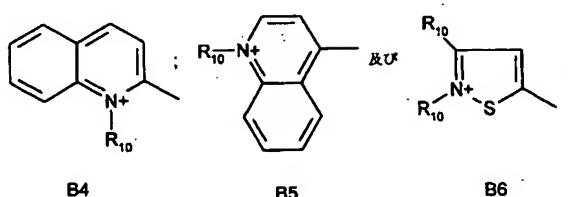
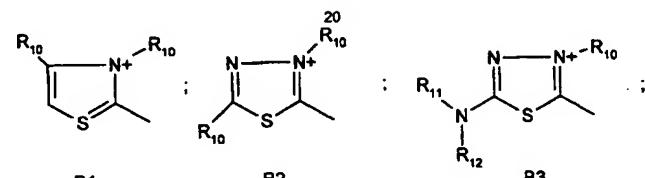
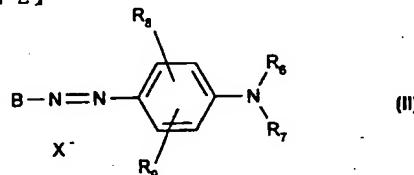
【化71】



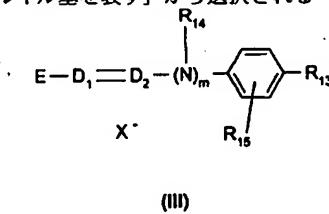
〔上式中、R₄ はヒドロキシル基で置換されていてもよいC₁ - C₄ アルキル基を表し、R₅ はC₁ - C₄ アルコキシ基を表す〕から選択される基を表し、Dが-C_Hを表し、AがA₁₃ を表し、R₃ がアルコキシ基以外のものである場合、R₁ 及びR₂ は、同時に水素原子ではない)で示される化合物：

b) 次の式 (II) :

【化72】



〔上式中、R₁₀ はC₁ - C₄ アルキル基を表し、R₁₁ 及びR₁₂ は、同一でも異なっていてもよく、水素原子又はC₁ - C₄ アルキル基を表す〕から選択される



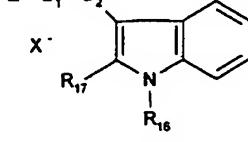
〔上式 (III) 及び (III') 中、R₁₃ は、水素原子、C₁ - C₄ アルコキシ基、臭素、塩素、ヨウ素又はフッ素等のハロゲン原子、又はアミノ基を表し、R₁₄ は、一又は複数のC₁ - C₄ アルキル基で置換されていてもよく、及び/又は酸素化されていてもよい複素環を、ベンゼン環の炭素原子と共に形成するか、もしくはC₁ - C₄ アルキル基、又は水素原子を表し、R₁₅ 50

(上式 (II) 中、R₆ は、水素原子又はC₁ - C₄ アルキル基を表し、R₇ は、C₁ - C₄ アルキル基で置換されていてもよく、窒素含有及び/又は酸素化されていてもよい複素環を、R₆ と共に形成するか、もしくは4' - アミノフェニル基、アミノ基又は-CN基で置換されていてもよいアルキル基、又は水素原子を表し、R₈ 及びR₉ は、同一でも異なっていてもよく、水素原子、臭素、塩素、ヨウ素又はフッ素等のハロゲン原子、C₁ - C₄ アルキル又はC₁ - C₄ アルコキシ基又は-CN基を表し、X⁻ は、好ましくは塩化物、メチルスルファート及びアセタートから選択されるアニオンを表し、Bは、次の式で示される構造B1ないしB6：

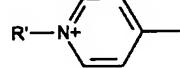
【化73】

c) 次の式 (III) 及び (III') :

【化74】



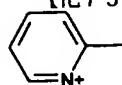
は、好ましくは塩化物、メチルスルファート及びアセタートから選択されるアニオンを表し、Eは、次の式で



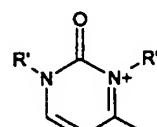
E1

示される構造E1ないしE8：

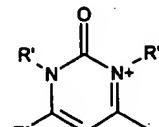
【化75】



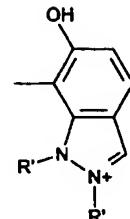
E2



E3

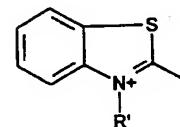


E4

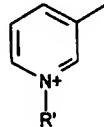


E5

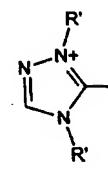
【化76】



E6



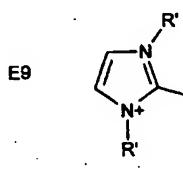
及び



E8

〔上式中、R'はC₁—C₄アルキル基を表す〕から選択される基を表し、m=0で、D₁が窒素原子を表す場合、Eは次の式で示される構造E9：

【化77】

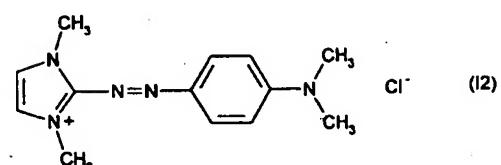
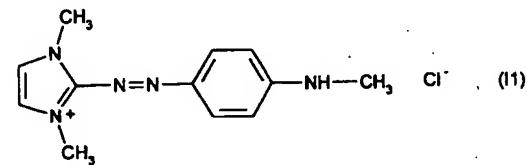


E9

されている。

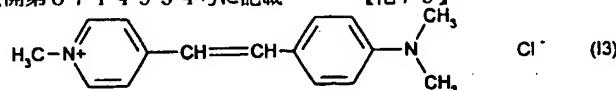
【0009】本発明の染色用組成物において使用可能な、式(I)のカチオン性直接染料としては、特に、次に示す構造(I1)ないし(I52)：

【化78】

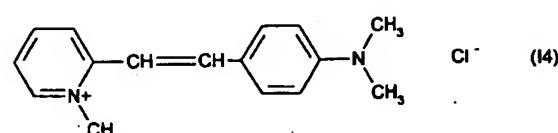


〔上式中、R'はC₁—C₄アルキル基を表す〕の基を表すこともできる)で示される化合物；から選択される化合物である。

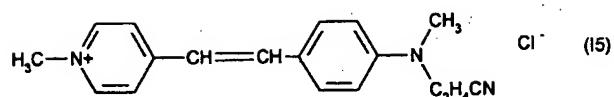
【0008】本発明の染色用組成物において使用可能な、式(I)、(II)、(III)及び(III')のカチオン性直接染料は既知の化合物であり、例えば、特許出願第WO95/01772号、同第WO95/15144号及び欧州特許公開第0714954号に記載



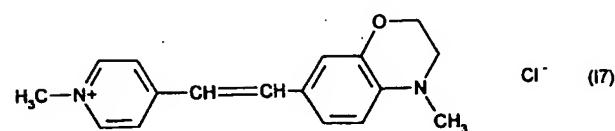
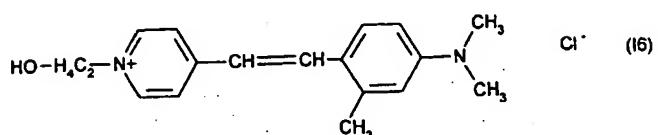
【化79】



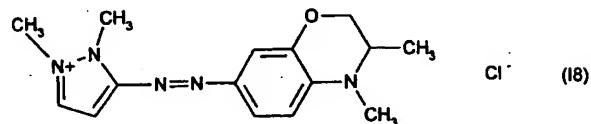
【化80】



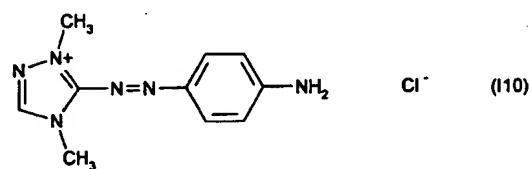
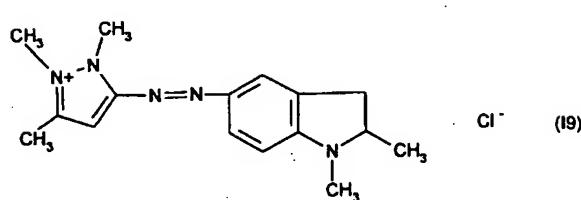
【化81】



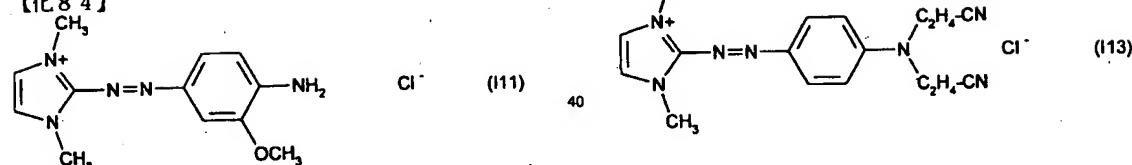
【化82】



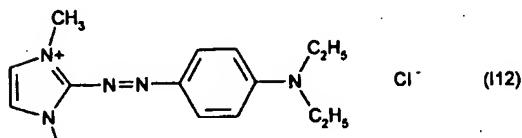
【化83】



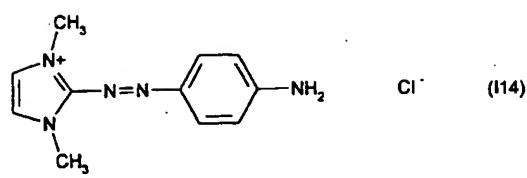
【化84】



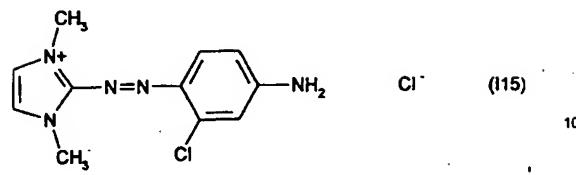
【化86】



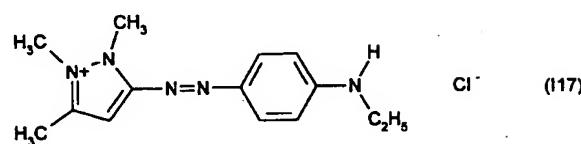
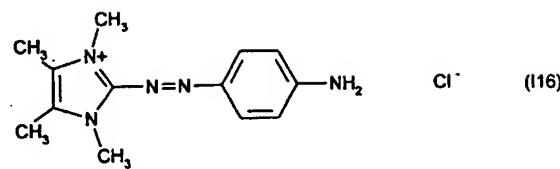
【化85】



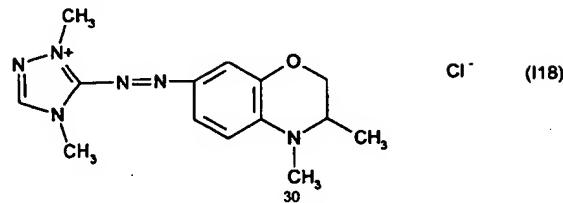
【化87】



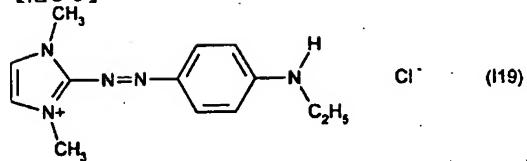
10



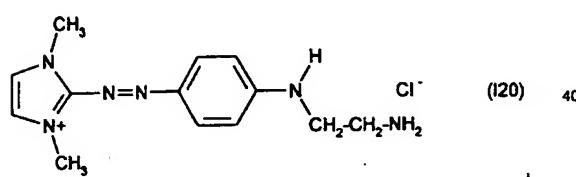
【化88】

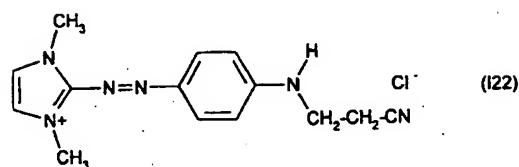
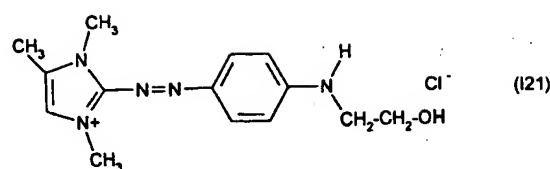


【化89】

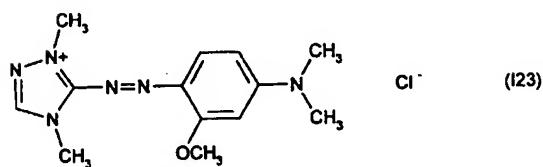


【化90】

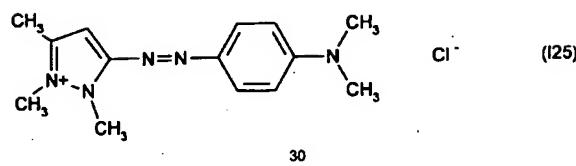
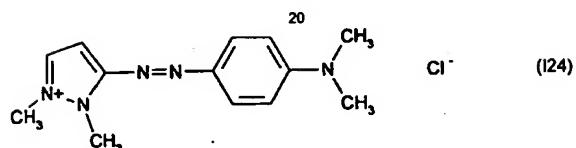




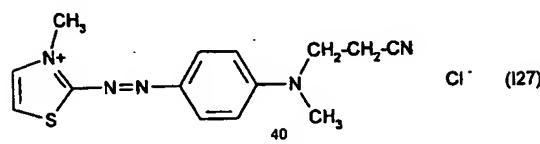
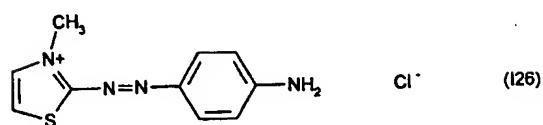
【化9 1】



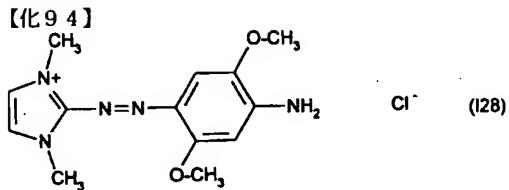
【化9 2】



【化9 3】

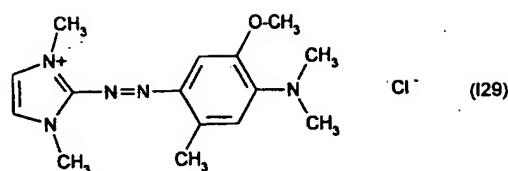


【化9 4】

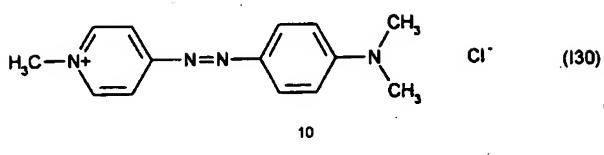


【化9 5】

43

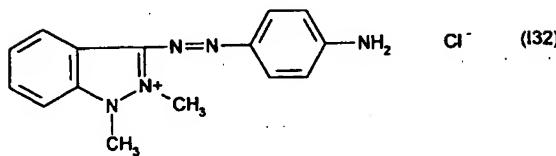
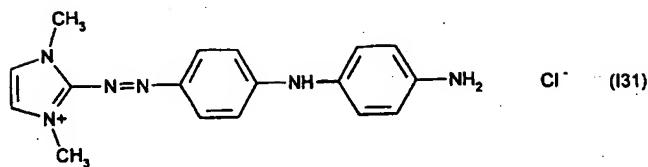


44

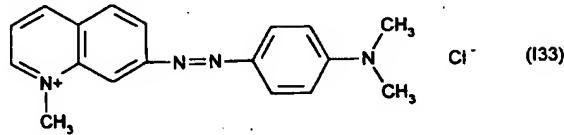


10

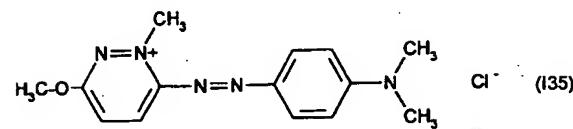
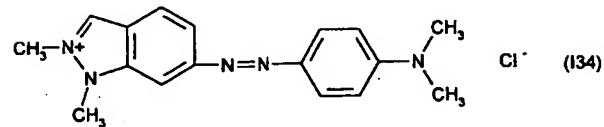
【化96】



【化97】



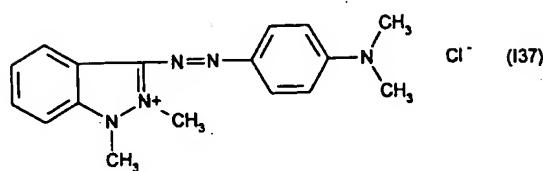
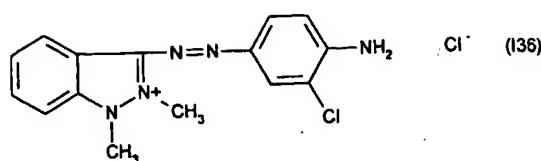
【化98】



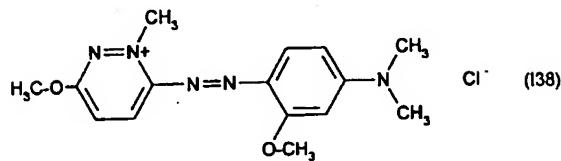
【化99】

40

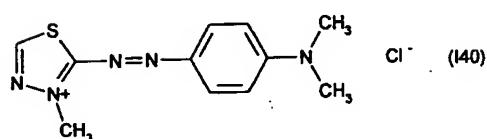
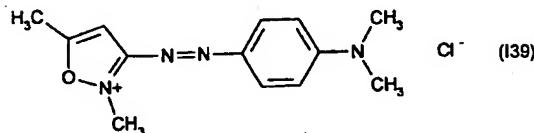
50



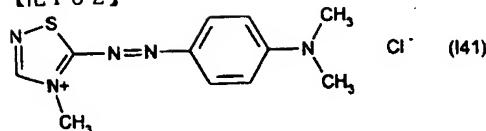
【化100】



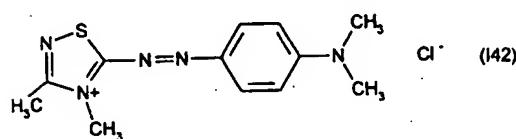
【化101】



【化102】

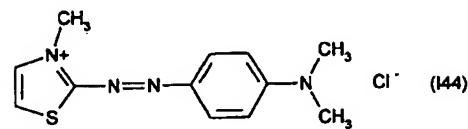
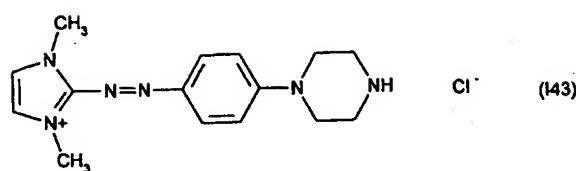


30 【化103】

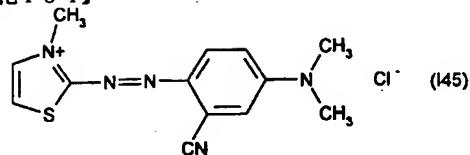


47

48



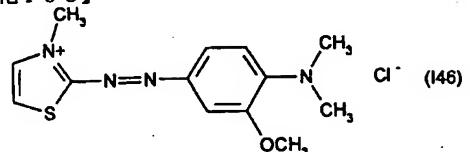
【化104】



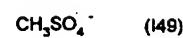
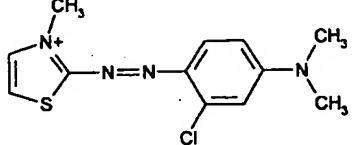
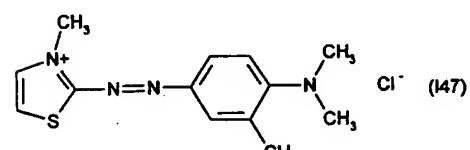
【化106】

20

【化105】



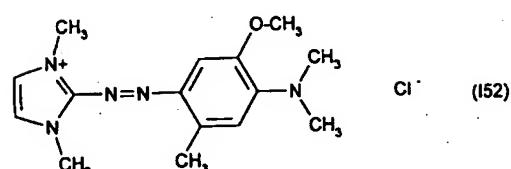
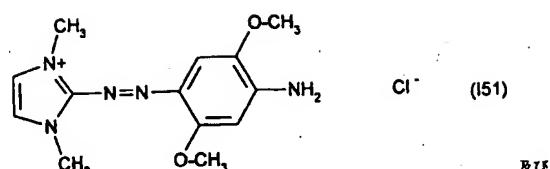
30



【化107】

【化108】

50

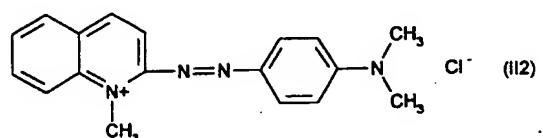
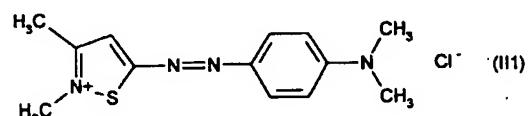


に相当する化合物を挙げることができる。

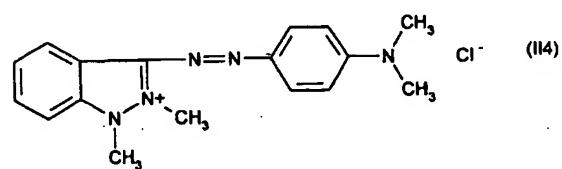
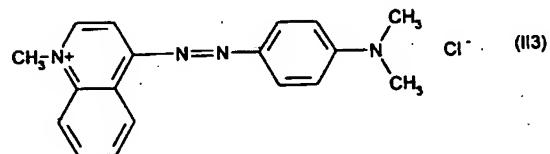
【0010】上述した構造(I1)ないし(I52)で示される化合物の中でも、構造(I1)、(I2)、(I14)又は(I31)に相当する化合物が特に好ましい。

【0011】本発明の染色用組成物において使用可能な、式(I1)のカチオン性直接染料としては、特に次に示す構造(I1-1)ないし(I1-2)：

【化109】



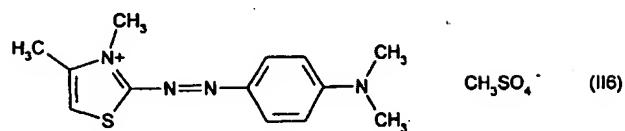
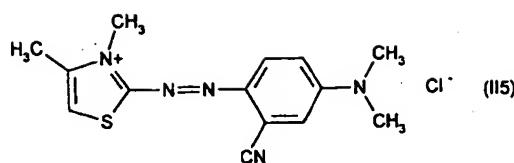
【化 1 1 0】



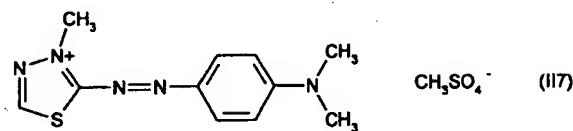
【化 1 1 1】

51

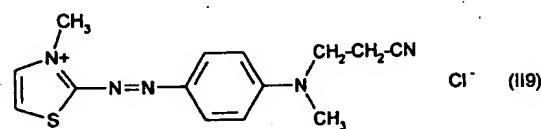
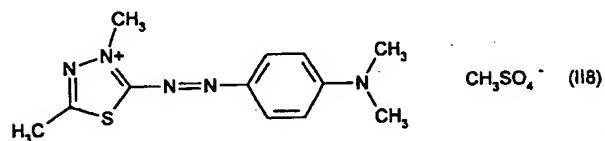
52



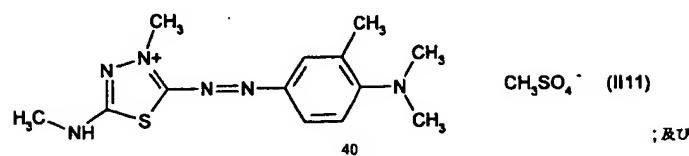
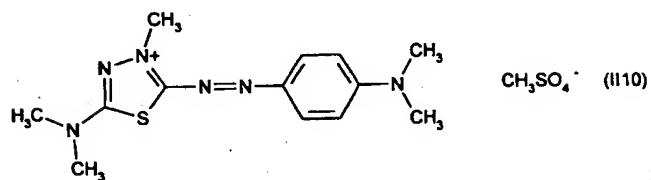
【化112】



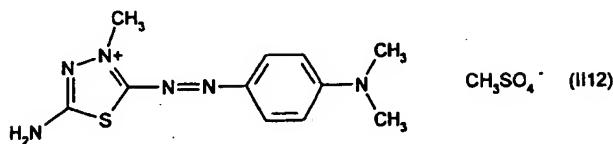
【化113】



【化114】



【化115】



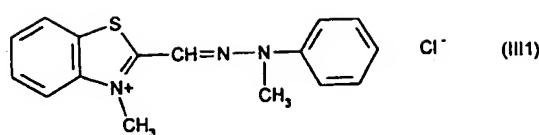
に相当する化合物を挙げることができる。

【0012】本発明の染色用組成物において使用可能
な、式(III)のカチオン性直接染料としては、特に

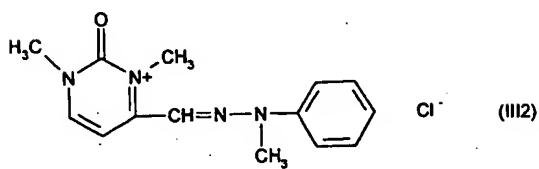
次に示す構造(III1)ないし(III8)：

【化116】

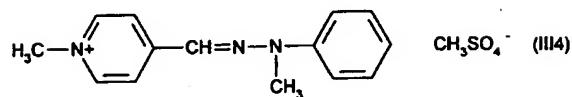
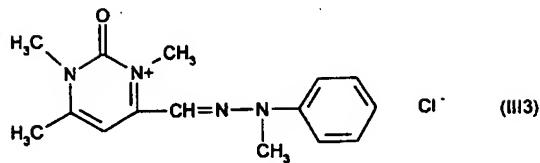
53



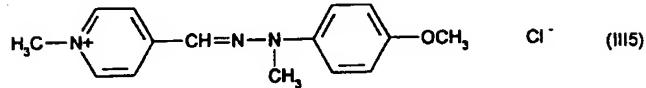
54



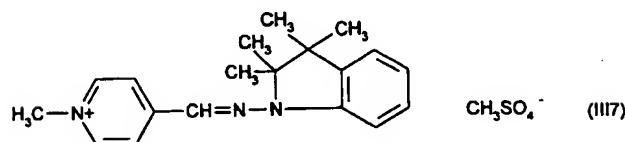
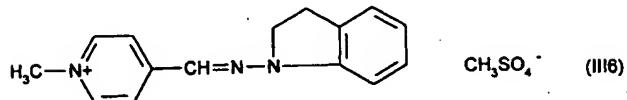
【化117】



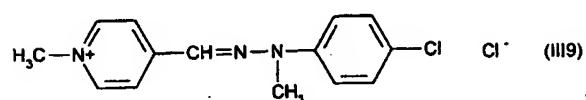
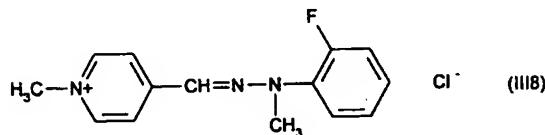
【化118】



【化119】

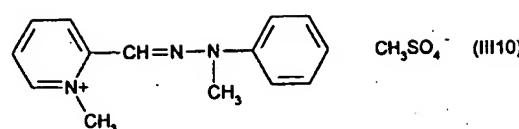


【化120】

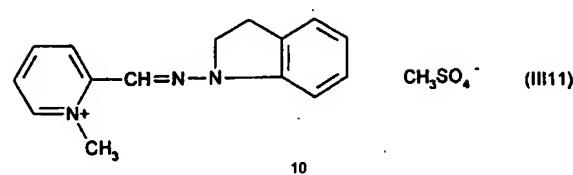


【化121】

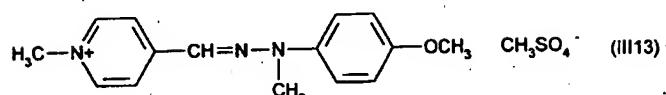
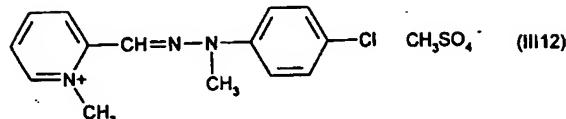
55



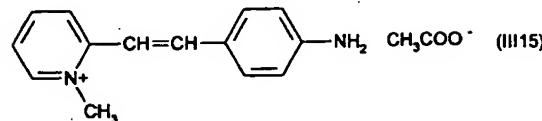
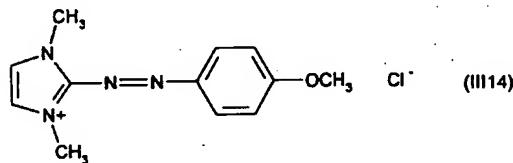
56



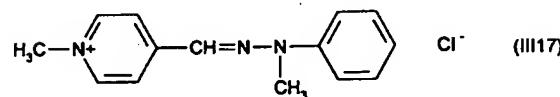
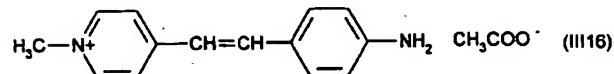
【化122】



【化123】

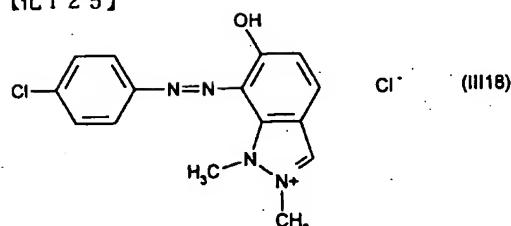


【化124】



及び

【化125】



に相当する化合物を挙げることができる。

【0013】上述した構造 (III11) ないし (III18) の特定の化合物の中でも、構造 (III14)、(III15) 又は (III13) に相当する化合物が特に好ましい。

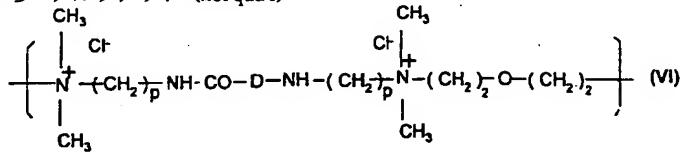
【0014】本発明の染色用組成物において使用可能な、式 (III') のカチオン性直接染料としては、特に、次に示す構造 (III'1) ないし (III'3) :

50 【化126】

され、そこでは「ポリカアテルニウム24」の名称で列挙されている。

【0020】本発明で使用可能なメタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムハライドのホモポリマー及びコポリマー型の直接付着ポリマーとしては、特にC T F A辞書(第5版、1993)において、「ポリカアテルニウム37」、「ポリカアテルニウム32」及び「ポリカアテルニウム35」と称されているものを挙げることができ、それぞれ、「ポリカアテルニウム37」はアライド・コロイズ社(Allied Colloids)から「サルケア(Salcare)SC95」の名称で販売されている、鉱物性油に50%の架橋したポリ(メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド)のホモポリマーが分散したものであり、「ポリカアテルニウム32」はアライド・コロイズ社から「サルケアSC92」の名称で販売されている、鉱物性油に50%のアクリルアミドとメタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリドの架橋したコポリマー(重量比20/80)が分散したものであり、「ポリカアテルニウム35」はローム・ゲーエムベーハー(Rohm GmbH)から「ブレックス(Plex)7525L」の名称で販売されている、メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムとメタクリロイルオキシエチルジメチルアセチルアンモニウムのコポリマーのメト硫酸塩である。

【0021】本発明で使用可能なジメチルジアリルアンモニウムハライドと(メタ)アクリル酸のコポリマー型の直接付着ポリマーとしては、特にジアリルジメチルアンモニウムクロリドとアクリル酸のコポリマー、例えばカルゴン社(Calgon)から「メルクアット(Merquat)



[上式(VI)中、pは約1~6の範囲内の整数を示し、Dはなしか又はrが4又は7に等しい数を示す— $(\text{CH}_2)_r-\text{CO}-$ であり得る]に相当する繰り返し単位からなり、米国特許第4157388号、同4390689号、同4702906号及び同4719282号に記載され、調製されたポリマーであり、該ポリマーの分子量が好ましくは100000未満、さらに好ましくは50000以下のもの; 例えばミラノール社(Miranol)から「ミラポール(Mirapol)A1.5」、「ミラポールAD1」、「ミラポールAZ1」及び「ミラポール175」の名称で販売されているポリマー; を挙げることができる。

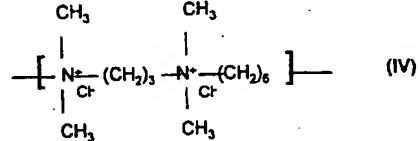
【0023】本発明で使用可能なカチオン性単位を含有するビニルビロリドンポリマー(PVP)としては、特に以下のものを挙げることができる。

「280」の名称で販売されており、80/20の重量比のものを挙げることができる。

【0022】本発明で使用可能なポリ第4級アンモニウム型の直接付着ポリマーとしては、特に:

—次の式(IV):

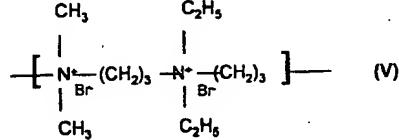
【化131】



に相当する繰り返し単位からなり、仏国特許第2270846号に記載され、調製されたポリマー、特にゲル浸透クロマトグラフィーにより決定される分子量が9500~9900であるもの:

—次の式(V):

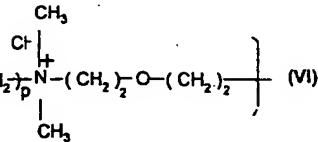
【化132】



に相当する繰り返し単位からなり、仏国特許第2270846号に記載され、調製されたポリマー、特にゲル浸透クロマトグラフィーにより決定される分子量が約1200であるもの:

—次の式(VI):

【化133】



a) ジメチルアミノエチルメタクリラート単位を含有するビニルビロリドンポリマーで; このようなものとして:

—ISP社から「コポリマー845」の商品名で販売されているビニルビロリドン/ジメチルアミノエチルメタクリラート(重量比20/80)のコポリマー、

—ISP社から「ガフクアット(Gafquat)734、755、755S及び755L」の名称で販売されている硫酸ジエチルで第4級化されたビニルビロリドン/ジメチルアミノエチルメタクリラートのコポリマー、

—ブラグデン・ケミカルズ社(Bragden Chemicals)から「アクアメア(Aquamere)C1031及びC1511」の名称で販売されているか、又はUCIB社から

「ペコゲル(Pecogel)GC-310」の商品名で販売されているPVP/ジメチルアミノエチルメタクリラ

ト／親水性ポリウレタンのコポリマー、
- I S P社から「ガネックス (Ganex) A C P 1 0 5 0
ないし 1 0 5 7、1 0 6 2ないし 1 0 6 9及び 1 0 7 9
ないし 1 0 8 6」の名称で販売されている、第4級化又
は第4級化されていないP V P／ジメチルアミノエチル
メタクリラート／C 8～C 1 6オレフィンのコポリマ
ー、

- I S P社から「ガフィックス (Gaffix) V C 7 1 3」
の名称で販売されているP V P／ジメチルアミノエチル
メタクリラート／ビニルカプロラクタムのコポリマー、
を挙げることができる。

b) メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウム
(M A P T A C) 単位を含有するビニルビロリドンポリ
マーとして、特に：

- I S P社から「ガフカット A C P 1 0 1 1及びガフ
カット H S 1 0 0」の商品名で販売されているビニル
ビロリドン／M A P T A Cのコポリマー、を挙げること
ができる。

c) メチルビニルイミダゾリウム単位を含有するビニル
ビロリドンポリマーとして、特に：

- B A S F社から「ルビカット (Luviquat) F C 3 7
0、F C 5 5 0、F C 9 0 5及びH M 5 5 2」の名称で
販売されているP V P／メチルビニルイミダゾリウムケ
ロリドのコポリマー、

- B A S F社から「ルビカット 8 1 5 5」の名称で販
売されているP V P／メチルビニルイミダゾリウムクロ
リド／ビニルイミダゾールのコポリマー、

- B A S F社から「ルビカット M S 3 7 0」の名称で
販売されているP V P／メチルビニルイミダゾリウムメ
トスルファートのコポリマー、を挙げることができる。

【0024】本発明の染色用組成物における直接付着ポ
リマー (i i) の濃度は、染色用組成物の全重量に対し
て約0. 0 1～1 0 %、好ましくは0. 1～5 %の範囲
とされ得る。

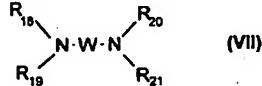
【0025】染色に適した媒体 (又は支持体) は、一般
的に、水、又は、水と水に十分には溶解しない化合物を
溶解させるための少なくとも1つの有機溶媒との混合物
からなる。有機溶媒としては、例えば、C₁～C₄の低
級アルカノール類、例えば、エタノール及びイソプロパ
ノール；芳香族アルコール類、例えばベンジルアルコー
ル又はフェノキシエタノール、並びにそれらの類似物及
び混合物を挙げることができる。溶媒は、染色用組成物
の全重量に対して、好ましくは、約1～4 0重量%、さ
らに好ましくは、約5～3 0重量%の割合で存在し得
る。

【0026】本発明の染色用組成物のp Hは、一般的に
約2～1 1、好ましくは約5～1 0である。このp H
は、ケラチン繊維の染色で通常使用される酸性化剤又は
塩基性化剤を使用して、所望の値に調節することができ
る。

【0027】酸性化剤としては、例えば、無機酸又は有
機酸、例えば、塩酸、オルトリニ酸、硫酸、カルボン酸
類、例えば酢酸、酒石酸、クエン酸又は乳酸、及びスル
ホン酸類を挙げることができる。

【0028】塩基性化剤としては、例えば、アンモニア
水、アルカリ性の炭酸塩類、アルカノールアミン類、例
えばモノー、ジー及びトリエタノールアミンとその誘導
体、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、及び次の式
(V I I) :

10 【化134】



[上式 (V I I) 中、Wは、C₁～C₆アルキル基又は
ヒドロキシル基で置換されていてもよいプロピレン残基
であり；R₁₈、R₁₉、R₂₀及びR₂₁は、同一で
も異なっていてもよく、水素原子又はC₁～C₆アルキ
ル又はC₁～C₆ヒドロキシアルキル基を表す] で示
される化合物を挙げることができる。

20 【0029】上述したカチオン性直接染料 (i) に加え
て、本発明の染色用組成物は、例えばカチオン性では
ないアゾ染料、キサンチン染料、トリアリールメタン染
料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、ニトロベ
ンゼン染料から選択される一又は複数の付加的な直接染
料を含有し得る。

【0030】酸化染色を意図した場合、本発明の染色用
組成物は、カチオン性直接染料 (類) (i) に加えて、
酸化染色に対して從来から使用されている酸化塩基から
選択される一又は複数の酸化塩基をさらに含有し、この
ようなものとしては、特にパラーフェニレンジアミン
類、ビス (フェニル) アルキレンジアミン類、パラーア
ミノフェノール類、オルトーアミノフェノール類及び複
素環塩基を挙げることができる。それらを使用する場
合、酸化塩基 (類) は、染色用組成物の全重量に対し
て、好ましくは約0. 0 0 5～1 2重量%、さらに好
ましくは約0. 0 0 5～6重量%である。

【0031】酸化染色を意図した場合、本発明の染色用
組成物は、カチオン性直接染料 (i) 及び直接付着ポリ
マー (i i) 並びに酸化塩基に加えて、カチオン性直接
染料 (類) (i) 及び酸化塩基 (類) を使用して、得ら
れた色調を変化させ又は色調を光沢に富むものにする
ために、一又は複数の修正剤をさらに含有してもよい。本
発明の染色用組成物に使用可能な修正剤は、酸化染色に
おいて從来から使用されている修正剤から選択するこ
とができる、このようなものとしては、特にメターフェニ
レンジアミン類、メターアミノフェノール類、メタージフ
ェノール類及び複素環修正剤を挙げることができる。修
正剤が存在する場合、それらは染色用組成物の全重量に
対して、好ましくは約0. 0 0 1～1 0重量%、さ
らに好ましくは0. 0 0 5～5重量%である。

【0032】また、本発明の染色用組成物は、毛髪の染色用組成物に常套的に使用されている種々のアジュバント、例えば酸化防止剤、浸透剤、金属イオン封鎖剤、香料、パッファー、分散剤、界面活性剤、皮膜形成剤、セラミド類、防腐剤、遮蔽剤及び不透明化剤をさらに含有してもよい。

【0033】言うまでもなく、当業者であれば、本発明の染色用組成物に固有の有利な特性が、考えられる添加により悪影響を全く受けないか、実質的には受けないよう、留意して任意の補足的な化合物を選択するであろう。

【0034】本発明の染色用組成物は、種々の形態、例えば液体、シャンプー、クリーム又はゲルの形態、又はケラチン繊維、特にヒトの毛髪を染色するのに適した任意の他の形態とすることができます。特に、シャンプーの形態で提供されることが好ましい。

【0035】本発明のカチオン性直接染料(i)と直接付着ポリマー(ii)の組合せが、酸化染色に用いられる組成物に使用される場合(この場合は、必要に応じて一又は複数の修正剤の存在下で一又は複数の酸化塩基が使用される)、又は艶出し直接染色に使用される組成物に使用される場合、本発明の染色用組成物は、例えば過酸化水素、過酸化尿素、臭素酸のアルカリ金属塩類、過塩類、例えば過ホウ酸塩及び過硫酸塩、及び酵素、例えばペルオキシダーゼ、ラクターゼ及び2電子酸化還元酵素から選択される少なくとも1つの酸化剤をさらに含有してもよい。過酸化水素又は酵素の使用が特に好ましい。

【0036】また、本発明の他の主題は、上述した染色用組成物を使用する、ケラチン繊維、特に毛髪等のヒトのケラチン繊維の染色方法にある。

【0037】本発明の染色方法の第一の変形例は、上述した少なくとも1つの染色用組成物を、所望の色調が発色するのに十分な時間、繊維に塗布し、ついで繊維をすぎ、場合によってはシャンプーで洗浄し、再度すいで乾燥させるものである。ケラチン繊維の発色に必要な時間は一般的には3~60分、より厳密には5~40分である。

【0038】本発明に係る染色方法の第2の変形例は、

式I(2)のカチオン性直接染料

パラーアミノフェノール

5-N-β-ヒドロキシエチルアミノ-2-

メチルフェノール

直接付着ポリマー：カルゴン社から「メルク

アット280」の名称で販売されている、ジ

アリルジメチルアンモニウムクロリドとアケ

リル酸(重量比80/20)のコポリマー

2molのグリセロールでポリグリセロール

化されたオレイルアルコール

78%の活性物質(A.M.)を含有する、4m

上述した少なくとも1つの染色用組成物を、所望の色調が発色するのに十分な時間、繊維に塗布し、最終的にすがないものである。

【0039】この染色方法の特定の実施態様において、本発明の染色用組成物が少なくとも1つの酸化塩基と少なくとも1つの酸化剤を含有する場合、該染色方法は、一方では、上述した少なくとも1つのカチオン性直接染料(i)と少なくとも1つの酸化塩基を染色に適した媒体中に含有する組成物(A1)を、他方では、染色に適した媒体中に少なくとも1つの酸化剤を含有する組成物(B1)を、別々に保管し、ケラチン繊維に混合物を塗布する前の使用時にそれらを混合することからなる第1工程を含むものであり、上述したカチオン性又は両性の直接付着ポリマー(ii)は組成物(A1)又は組成物(B1)のいずれかに含有されている。

【0040】この染色方法の他の特定の実施態様において、本発明の染色用組成物が少なくとも1つの酸化剤を含有する場合、該染色方法は、一方では、上述した少なくとも1つのカチオン性直接染料(i)を染色に適した媒体中に含有する組成物(A2)を、他方では、染色に適した媒体中に少なくとも1つの酸化剤を含有する組成物(B2)を、別々に保管し、ケラチン繊維に混合物を塗布する前の使用時にそれらを混合することからなる第1工程を含むものであり、上述したカチオン性又は両性の直接付着ポリマー(ii)は組成物(A2)又は組成物(B2)のいずれかに含有されている。

【0041】本発明の他の主題は、多区画染色具又は「キット」又は任意の他の多区画包装システムにあり、その第1の区画部は上述した組成物(A1)又は(A2)を含み、第2の区画部は上述した組成物(B1)又は(B2)を含む。これらの染色具は、毛髪に所望の混合物を塗布する手段を具備せしめたものであってよく、このようなものとしては、例えば、本出願人の仏国特許第2586913号に記載されているものを挙げることができる。

【0042】

【実施例】次に、本発明の実施例を例証するが、これらは、本発明の範囲を限定するものではない。

実施例1：以下の染色用組成物を調製した：

0.125g

0.120g

0.125g

1.0g A.M.*

4.0g

○ 1 のグリセロールでポリグリセロール化されたオレイルアルコール
オレイン酸
Akzo社から「エトミーン (Ethomeen) 012」の商品名で販売されている、2 mol のエチレンオキシドを含有するオレイルアミン
5.5% の活性物質を含有する、ジェチルアミノプロピル-ラウリルアミノスクシナマート、
ナトリウム塩
オレイルアルコール
オレイン酸ジエタノールアミド
プロピレングリコール
ジプロピレングリコール
プロピレングリコールモノメチルエーテル
エタノール
3.5% の活性物質を含有する、メタ重亜硫酸ナトリウム水溶液
酢酸アンモニウム
酸化防止剤、金属イオン封鎖剤
香料、防腐剤
20% の NH₃ を含有するアンモニア水

A.M.* : 活性物質

【0043】使用時に、この組成物を、同量の20容量の過酸化水素水 (6重量%) と混合した。得られた組成物を、白髪を90% 含むナチュラルなグレイの髪の束に30分間塗布した。ついで髪の束をすぎ、通常のシャ

式 I (14) のカチオン性直接染料

式 (IV) のポリ第4級アンモニウム型の直接付着ポリマー

9 mol のエチレンオキシドを含有するノニルフェノール
2-アミノ-2-メチルプロパノール
脱塩水

A.M.* : 活性物質

【0045】上述の組成物を、白髪を90% 含むナチュラルなグレイの髪の束に30分間塗布した。ついで髪の

5.69 g A.M.*
3.0 g

7.0 g

3.0 g A.M.*

5.0 g

12.0 g

3.5 g

0.5 g

9.0 g

7.0 g

0.455 g A.M.*

0.8 g

適量

適量

10.0 g

ンプーを用いて洗髪を行い、乾燥させた。髪は、強い赤色光沢を有する明るいブロンド色に染色された。

【0044】実施例2：以下の染色用組成物を調製した：

0.09 g

1.0 g A.M.*

8.0 g

pHを9にする量

全体を100gにする量

束をすぎ、通常のシャンプーを用いて洗髪を行い、乾燥させた。髪は、強い銅色に染色された。